Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid auf Chloralid, Bromalid und Trichlormilchsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Arthur R. Haslam

aus Dublin.

Bonn, 1890.

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0101

Meinem lieben Vater.

Einleitung.

Wenige Aetherarten der Oxyfettsäuren verdienen eine solche Beachtung wie die sogenannten Chloralide oder die Trichloraethylidenäther von α-Oxyfettsäuren und α-oxyaromatischen Fettsäuren.

Staedeler[1]) war der erste, welcher im Jahre 1847 das Chloralid darstellte und nachwies, dass es sehr leicht durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Chloralhydrat bei der nöthigen Temperatur erhalten werden kann. Er versuchte es auch, die während der Bildung vor sich gehende Reaction zu erklären, allein erfolglos. Infolge seiner Analyse fand er die empirische Formel $C_5H_2Cl_6O_3$, die er indessen später glaubte verdoppeln zu müssen, weil er fand, dass bei Einwirkung von Kalihydrat ameisensaures Kalium und Chlorkalium entstand.

Kekulé[2]) nahm nach ihm das Studium des Chloralids wieder auf, allein obgleich er sich mit der ersten Formel von Staedeler[3]) einverstanden erklärte, zweifelte er an dessen Erklärung in Betreff des Verlaufs der Reaction. Kekulé[4]) war der erste, welcher die Entwicklung von CO während der Darstellung von Chloralid beobachtete und war der Ansicht, dass die Reaction auf folgende Weise vor sich gehe:

$$3C_2HCl_3O + H_2O = C_5H_2Cl_6O_3 + 3HCl + CO,$$

und nicht wie Staedeler[5]) glaubte

1) Annalen **61**, 101.
2) Ibid. **105**, 293.
3) Ibid. **61**, 107.
4) Ibid. **105**, 293.
5) Ibid. **106**, 254.

$$3C_2HCl_3O = CHCl_3 + C_5H_2Cl_6O_3.$$

Die Entwickelung des CO, welche Kekulé beobachtete, haben später Staedeler[1]) sowohl wie Wallach einer secundären Zersetzung beim Verlauf der Reaction zugeschrieben.

In den Jahren 1877 und 1878 nahm Wallach[2]) das Studium des Chloralides von Neuem auf und klärte theilweise in Gemeinschaft mit seinen Schülern Reincke und Hansen[3]) die Constitution desselben auf. Auch löste er die Frage nach dem Reactionsverlaufe bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf $CCl_3 . COH$.

Während der Reaction geht ein Molekül Chloralhydrat in Ameisensäure und Chloroform über, wobei sich letzteres wiederum auf folgende Weise zersetzte:

$$CHCl_3 + 2SO_3 = CO + HCl + S_2O_5Cl_2.$$

Die Ameisensäure verbindet sich mit einem zweiten Molekül Chloralhydrat zu Trichlorlactid

$$H . CO_2H + CCl_3COH = CCl_3{-}CH\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix} + H_2O,$$

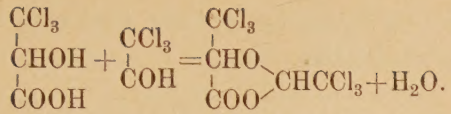
das Trichlorlactid abermals mit einem Molekül Chloralhydrat zu Chloralid

$$CCl_3{-}CH\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix} + CCl_3COH = CCl_3CH\begin{matrix}COO\\|\\O\end{matrix}CHCCl_3,$$

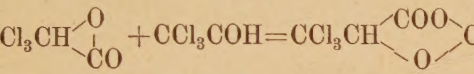
In der That fand Wallach[4]), dass sich das Chloralid synthetisch darstellen lässt aus Chloral und Trichlormilchsäure, indem man diese Verbindungen in verschlossenen Röhren auf 150° C. erhitzte. Die Reaction verlief in folgender Weise:

---

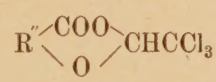
1) Annalen **106**, 254.
2) Berliner Berichte **6**, 119, Annalen **193**, 1.
3) Hansen Inaug. Diss. Bonn 1877 und Reincke 1878.
4) Annalen **193**, 1.



Das Chloral entzog zuerst der Trichlormilchsäure das Wasser und dann verband sich diese in der Form von Trichlorlactid sofort mit dem Chloral auf nachstehende Art:



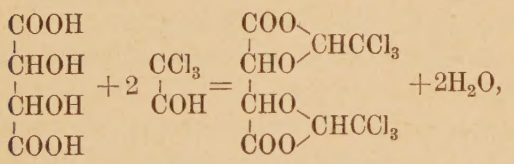
Dies führte ihn zu dem Schluss, dass das sogannnte Chloralid nichts weiter sei als Trichlormilchsäure-trichloraethylidenester und dass in der Bildungsreaction des Chloralides sich ein beachtenswerthes Beispiel einer Aldehydcondensation darbietet. Er zeigte, dass ferner auf dieselbe Art und Weise noch andere Verbindungen von Oxysäuren mit Chloral dargestellt werden können, welche alle nach der allgemeinen Formel



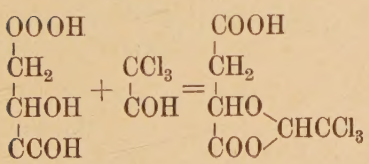
zusammengesetzt sind, wobei natürlich R'' der Rest der Oxysäuren ist.

Auf diese Weise werden dargestellt:

Weinsaures Chloralid

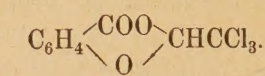


Aepfelsaures Chloralid

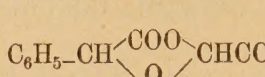


in der Reihe der Fettsäuren und die folgenden in der der aromatischen Oxysäuren.

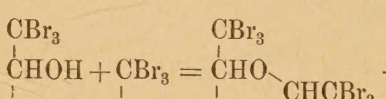
Salycilsaures Chloralid



Mandelsaures Chloralid

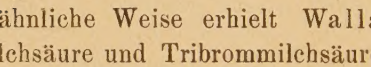


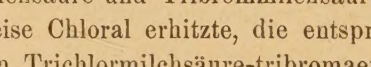
Wallach[1]) stellte 1877 gleichfalls die correspondirenden Bromalide synthetisch dar und zwar ganz auf dieselbe Weise, auf die er früher das Chloralid aus Trichlormilchsäure und Chloral dargestellt hatte, indem er das Chloral durch Bromal ersetzte und die Trichlormilchsäure durch Tribrommilchsäure. Die Reaction verlief folgendermaassen:



Auf ähnliche Weise erhielt Wallach[2]), indem er Trichlormilchsäure und Tribrommilchsäure mit Bromal beziehungsweise Chloral erhitzte, die entsprechenden Verbindungen den Trichlormilchsäure-tribromaethylidenester und Tribrommilchsäure-trichloraethylidenester.

Die Reaction verlief in beiden Fällen auf die folgende Art:

I. 

II. 

1) Annalen **193**, 53.

2) Ibid. **193**, 49.

Im Jahre 1886 wies nun Prof. Anschütz[1]) in Gemeinschaft mit F. Schönfeld nach, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxaläther zuerst Dichlorglycolsäureäther gebildet werden, und diese in reinem Zustand durch Destillation unter vermindertem Drucke isolirt werden können.

Werden indessen Dichlorglycolsäureäther unter gewöhnlichem Drucke destillirt, so tritt eine Zersetzung ein, und es bildet sich Alkyloxalsäurechlorid durch Abspaltung von Chloralkyl.

Nicht alle Aether der alipathischen Säuren sind gleich geeignet, ihrer Constitution nach mit Phosphorpentachlorid analog, wie Oxalaether, zu reagiren. Auch das Chloralid enthält neben der Carbonylgruppe Wasserstoff. Versuche hatten jedoch gezeigt, dass dieser Wasserstoff nicht leicht ersetzbar ist und dass jedenfalls bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloralid keine vollständige Zerstörung erfolgt. Ich unterernahm daher auf Anrathen des Herrn Prof. Dr. Anschütz die folgende Untersuchung über Chloralid und besonders über die Einwirkung des Phosphorpentachlorid auf dasselbe.

Prof. Wallach[2]) constatirt in seiner grundlegenden Arbeit über Chloralid und die „Verbindungen vom Chloraltypus", dass das Chloralid ein gegen Phosphorpentachlorid sehr beständiger Körper ist. Er theilt darüber Folgendes mit[3]). „Es sei hier beiläufig bemerkt, dass im Chloralid, dessen empirische Formel ja zu $C_5H_2Cl_6O_3$ angenommen wird, eine OH-Gruppe nicht mehr enthalten zu sein scheint, wenigstens wirkt PCl_5 in der Siedhitze gar nicht und in zugeschmolzenen Röhren erst bei Temperaturen auf dasselbe ein, bei welchen im PCl_5 schon das durch Dissociation entstandene Cl_2 als wirksam gedacht werden muss."

1) Berliner Berichte **19**, 1442.
2) Ibid. **6**, 119.
3) Ibid. **6**, 118—119.

Es entsteht demnach die Frage, ob Phosphorpentachlorid unter günstigen Reactionsbedingungen dazu gebracht werden kann, auf Chloralid in derselben Weise einzuwirken, wie auf Oxaläther, indem es das mit dem Kohlenstoff doppelt verbundene Sauerstoffatom angreift und ob man im Stande ist, den aus 3 Kohlenstoff- und 2 Sauerstoffatomen bestehenden Ring zu zerlegen, ohne das Molekül gänzlich zu zerstören.

Oder ob der Sauerstoff im Chloralid so energisch mit dem Kohlenstoff verbunden ist, dass durch das Phosphorpentachlorid eines der Wasserstoffatome im Chloralid durch ein Chlor substituirt wird. Wenn die letztere Voraussetzung richtig ist, dann muss der so entstandene Körper solche Eigenschaften haben, dass er sich im Verhalten gegen Reagentien den Säurechloriden nähert.

Es war dabei ganz gleich, welches von den beiden Wasserstoffatomen substituirt wurde, denn das Chlor musste sich in jedem Falle mit einem Kohlenstoffatom verbinden, welches mit Sauerstoff und Atomgruppen von negativem Character verbunden war.

Von diesem Gesichtspunkte nahm die folgende Untersuchung ihren Anfang, sie zerfällt in sechs Hauptabschnitte:

I. Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Chloralid.
   a) Aufklärung der Constitution des gebildeten Chlorids als Trichlormilchsäure-tetrachloraethylidenester.
   b) Darstellung verschiedener Aetherarten aus dem Chlorid.
   c) Einwirkung von Anilin auf das Chlorid.

II. Einwirkung eines weiteren Moleküls Phosphorpentachlorid auf Trichlormilchsäure-tetrachlor-aethylidenester.

III. Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Chloralid.

IV. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bromalid.

V. a) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichlormilchsäure.
   b) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichlormilchsäure-aethyläther. Gewinnung von Tetrachlorpropionylchlorid.
VI. Einwirkung von Alkohol auf Tetrachlorpropionylchlorid. Gewinnung von Trichlormilchsäurediaethyläther.

I. Die Einwirkung des Phosphorpentachlorid auf Chloralid.

Das reine Chloralid stellte ich nach der Methode von Wallach[1]) dar; ich mischte Chloralhydrat mit dem dreifachen Volumen einer aus englischer und fester rauchender Schwefelsäure bestehenden Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht von 1,84—1,85 hatte, und erhitzte dann das Ganze in einem geräumigen starken Kolben, bis das Chloral anfing zu destilliren, worauf der Kolben etwas abgekühlt und dann von neuem erhitzt wurde. Auf diese Weise fuhr ich fort, bis kein Chloral mehr destillirte. Ich fand dieses Verfahren besser, als so lange zu destilliren bis ölige Tropfen im Kolbenhalse erschienen.

Bei dem einen Versuche ergaben 200 gr Chloralhydrat 102 gr unreines Chloralid.

Die beste und sicher schnellste Methode, die ich zugleich für die passendste halte, um das rohe Chloralid zu reinigen, ist eine unter gewöhnlichem Druck stattfindende Destillation, wenn der grösste Theil des nicht zersetzten Chlorals nebst dem Wasser entfernt sind. Dann wird die so destillirte Substanz abermals unter vermindertem Drucke destillirt. So erhält man das Chloralid als eine weisse,

1) Annalen 193, 9.

schwach riechende, crystallinische, bei 114—115° C. schmelzende Masse, welche unter gewöhnlichem Druck bei 270—273° C. und unter einem Druck von 12 mm bei 141—142° C. siedet.

Die von dem so dargestellten Chloralid ausgeführten Analysen stimmen sowohl mit den bereits früher von Kekulé[1]) als auch von Wallach[2]) angestellten überein.

1) 0,2211 gr Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, ergaben 0,1524 CO_2+0,0126 H_2O.

2) 0,2416 gr Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, ergaben 0,1666 CO_3+0,0153 H_2O.

3) 0,2320 gr Substanz, mit rauchender Salpetersäure auf 220° C. erhitzt, ergaben 0,6278 AgCl.

4) 0,2110 gr Substanz ergaben 0,5713 AgCl.

Berechnet auf			Gefunden			
$C_5H_2Cl_6O_3$			Kekulé	Wallach	1.	2.
C_5	60	18,58	18,64	18,58	18,79	18,81
H_2	2	0,62	0,72	0,80	0,63	0,70
Cl_6	213	65,94	65,84	65,86	66,89	66,92
O_3	48	14,86	14,80	14,76	—	—
	323	100,00.				

Nachdem ich auf diese Weise das nöthige Material dargestellt hatte, verfuhr ich bei der Untersuchung auf folgende Weise.

Reines trockenes Chloralid mischte ich mit etwas mehr als der äquimolecularen Menge Phosphorpentachlorid in geschlossenen Röhren, welche dann zwei Tage lang erwärmt wurden, wobei die Temperatur allmählich bis zu einer Höhe von 270° C. stieg, bis der Inhalt des Rohres und die bezügliche Flüssigkeit ganz klar und frei von allen festen Bestandtheilen war.

---

1) Annalen **195**, 294.

2) Ibid. **193**, 4.

Als ich bei einem späteren Versuch die Temperatur auf 280—290° C. erhöhte, wurde die Reaction sehr beschleunigt und konnte schon in 3—4 Stunden zu Ende gebracht werden.

Da sich während der Reaction viel Chlorwasserstoff bildete, so musste man öfters die Röhren öffnen. Hierbei machte sich jedesmal ein grosser Druck bemerkbar und es strömte Salzsäure in grosser Menge aus. Die schwach gefärbte Flüssigkeit wurde zuerst unter gewöhnlichem Drucke destillirt und es fand sich, dass die bei niederer Temperatur übergehende Fraction beinahe ganz aus Phosphortrichlorid bestand. Sobald alles Phosphortrichlorid abdestillirt war, wurde die weitere Destillation unter vermindertem Druck fortgesetzt.

Durch dieses Verfahren wurde eine Verbindung von der empirischen Formel $C_5HCl_7O_3$ isoliert. In den Fällen wo es sich zeigte, dass nicht alles Chloralid zersetzt war, schied sich der grössere Theil desselben in Gestalt einer krystallinischen Masse aus, wenn man die nicht constant siedende Fraction der Flüssigkeit abkühlte.

Diese Fraction des Productes wurde dann wiederum mit einer ferneren Quantität Phosphorpentachlorid bis auf 300° C. erhitzt. Letzteres war nöthig, weil die Siedepunkte von Chloralid und der neuen Verbindung einander so nahe liegen, dass es unmöglich ist, sie durch Destillation von einander zu trennen. Im Folgenden habe ich die Siedepunkte des neuen Chlorides angegeben:

Druck	Badtemperatur	Siedepunkt	Sdp. gew. Druck
12 mm.	147° C.	131—133° C.	276° C.

Die Analysen einer zweimal destillirten Quantität ergaben das folgende Resultat:

1) 0,2992 gr Substanz, mit Bleichromat verbrannt ergaben 0,1940 CO_2 + 0,015 H_2O.

2) 0,2695 gr Substanz, mit Bleichromat verbrannt, ergaben 0,1632 CO_2 + 0,0095 H_3O.

3) 0,3430 gr Substanz, mit Bleichromat verbrannt, ergaben 0,2060 CO_2+0,0260 H_4O.

4) 0,3216 gr Substanz, mit rauchender Salpetersäure auf 230° C. erhitzt, ergaben 0,9088 AgCl.

5) 0,2355 gr Substanz, mit rauchender Salpetersäure auf 230° C. erhitzt, ergaben 0,6644 AgCl.

6) 0,2370 gr Substanz, mit rauchender Salpetersäure auf 230° C. erhitzt, ergaben 0,6760 AgCl.

Berechnet auf			Gefunden.					
	$C_5HCl_7O_3$		1.	2.	3.	4.	5.	6.
C_5	60	16,78	17,68	16,52	16,38	—	—	—
H	1	0,27	0,56	0,39	0,84	—	—	—
Cl_7	248,5	69,51	—	—	—	69,08	69,52	70,50
O_3	48	13,44	—	—	—	—	—	—
	357,5	100,00.						

In reinem Zustande ist die Verbindung $C_5HCl_7O_3$ eine schwere, beinahe farblose und stark riechende Flüssigkeit von dem specifischen Gewicht $d\frac{20}{4} = 1{,}74265$.

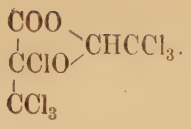
Dies ist das Durchschnittsresultat zweier mit einem U-förmigen Sprengel'schen Pyknometer vorgenommenen Bestimmungen.

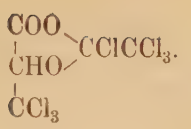
Hieraus lässt sich natürlich ersehen, dass der Sauerstoff des Chloralides ganz ausserordentlich fest gebunden ist und sogar bei der ausnehmend hohen Reactionstemperatur mit dem Kohlenstoff verbunden bleibt, während eines der beiden Wasserstoff-Atome durch Chlor ersetzt wird.

Die Reaction verläuft der Hauptsache nach gemäss der folgenden Gleichung:

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHO \\ | \\ COO \end{matrix} \!\!> CHCCl_3 + PCl_5 = C_5HCl_7O_3 + PCl_3 + HCl.$$

Demnach muss das entstandene Umwandlungsproduct eine der folgenden Constitutionsformeln besitzen:

I. 

II. 

Einwirkung des Antimonpentachlorid auf Chloralid.

In Anbetracht dessen, dass Antimonpentachlorid in ähnlicher Weise wirken könnte wie Phosphorpentachlorid, besonders in solchen Fällen, wo der Sauerstoff so ausserordentlich fest gebunden ist wie im Chloralid, kam ich auf den Gedanken, die Verbindung $C_5HCl_7O_3$ auf folgende Weise darzustellen:

Ich mischte Chloralid mit Antimonpentachlorid in einem mit einem Kühler verbundenen Kolben. Bei der Einwirkung des Antimonpentachlorids fand ich es nicht nöthig, mich verschlossener Röhren zu bedienen, denn die Reaction ging schnell von statten, als ich den Kolben in einem Paraffinbad bis auf 180° C. erhitzte und war in einer Zeit von 5—6 Stunden vollendet. Durch fractionirte Destillation wurde eine kleine Menge der Verbindung $C_5HCl_7O_3$ in fast reinem Zustande erhalten.

Da indessen die Trennung des bei der Reaction gebildeten $SbCl_3$ von der Verbindung $C_5HCl_7O_3$ grosse Schwierigkeiten verursachte, so halte ich diese Methode, obgleich ich durch sie zu meinem Ziel gelangt war, dennoch nicht für praktisch.

Ein Versuch ergab folgende Ausbeute: 36 gr $SbCl_5$ und 40 gr $C_5H_3Cl_6O_3$ lieferten 4,5 gr fast reines $C_5HCl_7O_3$, das bei der Analyso folgende Zahlen ergab:

1) 0,2210 gr Substanz, mit Bleichromat verbrannt, ergaben 0,1343 CO_2+0,0116 H_2O.

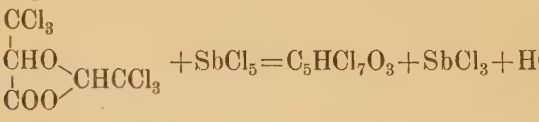
2) 0,1422 gr Substanz, mit Bleichromat verbrannt, ergaben 0,0866 CO_2+0,0076 H_2O.

3) 0,2240 gr Substanz, mit Salpetersäure auf 240° C. erhitzt, gaben 0,6480 AgCl.

4) 0,2412 gr Substanz, mit Salpetersäure auf 240° C. erhitzt, gaben 0,6980 AgCl.

Berechnet auf			Gefunden			
$C_5HCl_7O_3$			1.	2.	3.	4.
C_5	60	16,78	16,57	16,61	—	—
H	1	0,27	0,58	0,59	—	—
Cl_7	248,5	69,51	—	—	71,51	71,53
O_3	48	13,44	—	—	—	—
	357,5	100,00.				

Die Ursache, dass das Chlor in obigen Analysen so hoch gefunden wurde, beruht auf den schwachen Spuren von $SbCl_3$. Der Reactionsverlauf ist ähnlich wie bei Anwendung von PCl_5.

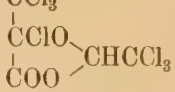


$$+SbCl_5 = C_5HCl_7O_3 + SbCl_3 + HCl.$$

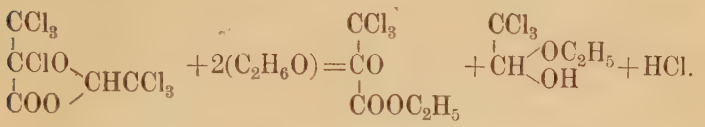
Experimenteller Beweis der Constitutions-Formel der Verbindung $C_5HCl_7O_3$ als Trichlormilchsäure-tetrachloraethylidenäther.

Bekanntlich spaltet sich Chloralid mit Alkohol in Trichlormilchsäureaethyläther und Chloral. Da die Verbindung $C_5HCl_7O_3$ leicht von Wasser angegriffen wird, sich überhaupt voraussichtlich wie ein Säurechlorid verhalten musste, aus den oben entwickelten Gründen, so schien es zweckmässig, zunächst zu untersuchen, wie sie sich gegen Alkohol verhält.

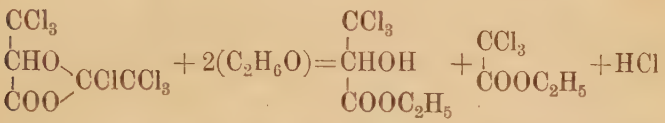
Kam ihr die Constitutionsformel

I. 

zu, so sollte sie mit Alkohol zerfallen in den Aether der Trichlorbrenztraubensäure und Chloralalkoholat nach der Gleichung



Kam der Verbindung $C_5HCl_7O_3$ dagegen die Formel II zu, so sollte sie mit Alkohol nach der Gleichung



Trichlormilchsäureaethyläther und Trichloressigsäureaethyläther liefern.

Ich mischte $2^1/_2$ Molekül absolut trockenen Alkohol mit einem Molekül des Chlorides $C_5HCl_7O_3$. Sofort begann die Reaction, es entwickelte sich bedeutende Hitze und Salzsäure. Während der Reaction war der Verlust des Alkohols ein beträchtlicher, ich hielt es daher für nöthig mehr als die berechnete Quantität in Anwendung zu bringen.

Nach Beendigung der Reaction wurde die Reactionsflüssigkeit destillirt und zwar zuerst der Ueberschuss des Alkohols und dann der des Aethers, letzterer unter vermindertem Druck.

Bei einem Drucke von 12 mm begann die Destillation unter 50° C. und ich setzte dieselbe bis zu einer Temperatur von 80° C. fort. Dann wechselte ich die Vorlage und setzte die weitere Destillation der höheren Fraction bis zu 115° C. fort, bei welcher Temperatur alles überdestillirt war. Der zweite Theil krystallirt theilweise beim Erkalten. Indem ich dann die beiden Theile abermals destillirte, erhielt ich folgendes Resultat:

Der erste war eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche unter 12 mm zwischen 55—65° siedete; der zweite

ein fester Körper, der unter 12 mm erst zwischen 100—115° C. zum Sieden gebracht werden konnte.

Nachdem ich dieselben zum dritten Male destillirt hatte, erhielt ich die Aether in reinem Zustande und zwar bestand der erstere aus einer schwach gefärbten Flüssigkeit, welche den Geruch von Trichloressigsäureaethyläther besitzt und nach zwei verschiedenen Bestimmungen das durchschnittliche specifische Gewicht

$$d\frac{20}{4} = 1{,}3630 \text{ ergab.}$$

Das specifische Gewicht von Trichloressigsäureaethyläther ist bei 15° C. von Claus zu 1,369 bestimmt worden.

Die höher siedende Fraction wurde nach sorgfältiger Rectification fest und bildete eine weisse krystallinische Masse, welche den Schmelzpunkt 63—64° C. besass, Wallach[2]) gibt für Trichlormilchsäureaethyläther den Schmelzpunkt 65—66° C.

Die Siedepunkte der reinen Aether unter vermindertem Druck sind die folgenden:

	Druck.	Badtemperatur.	Siedepunkt.
I.	12 mm.	75—87°.	60—61° C.
II.	„	126—133°.	110—113° C.

Die Analysen beweisen, dass die niedrig siedende Substanz Trichloressigsäureaethyläther, die höher siedende Trichlormilchsäureaethyläther war.

1) 0,1369 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,1295 CO_2+0,0325 H_2O.

2) 0,1221 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,1142 CO_2+0,0289 H_2O.

3) 0,1215 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 240° zersetzt 0,2720 AgCl.

---

1) Annalen **191**, 58.

2) Ibid. **193**, 8.

4) 0,1423 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 240° C. zersetzt, 0,3268 AgCl.

Berechnet auf CCl_3 | $COOC_2H_5$			Gefunden 1.	2.	3.	4.
C_4	48	25,06	25,80	25,51	—	—
H_5	5	2,61	2,64	2,63	—	—
Cl_3	106,5	55,61	—	—	55,33	56,77
O_2	32	16,62	—	—	—	—
	191,5	100,00				

1) 0,2441 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,2445 CO_2+0,0572 H_2O.

2) 0,1831 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,1831 CO_2+0,0482 H_2O.

3) 0,1688 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,1695 CO_2+0,0487 H_2O.

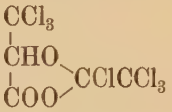
4) 0,1526 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. zersetzt, 0,2958 AgCl.

5) 0,1898 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. zersetzt, 0,3680 AgCl.

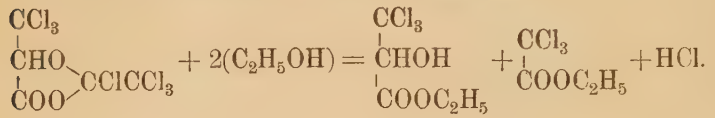
6) 0,1212 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. zersetzt, 0,2365 AgCl.

Berechnet auf CCl_3 | $CHOH$ | $COOC_2H_5$			Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.	6.
C_5	60	27,08	27,31	27,27	27,38	—	—	—
H_7	7	3,16	2,60	2,92	3,21	—	—	—
Cl_3	106,5	48,08	—	—	—	47,91	47,92	48,23
O_3	48	21,68	—	—	—	—	—	—
	221,5	100,00.						

Nach diesen Resultaten ist es klar, dass von den beiden für das Chlorid $C_5HCl_7O_3$ möglichen Constitutionsformeln die zweite, nämlich:



die richtige ist und die Reaction von Alkohol auf das Chlorid nach folgender Gleichung verläuft:



b) Einwirkung von Methylalkohol auf Trichlormilchsäure-tetrachloraethylidenester.

In derselben Art wie Aethylalkohol wirkt Methylalkohol auf den Trichlormilchsäure-tetrachloraethylidenester ein, nur ist die Reaction noch heftiger als bei Anwendung von Aethylalkohol.

Die Reaction wurde mit 20 gr $C_5HCl_7O_3$ und 3,5 gr völlig trockenem Methylalkohol ausgeführt. Nach Beendigung der Salzsäure-Entwicklung lassen sich Trichloressigsäuremethyläther und der bisher noch nicht bekannte Trichlormilchsäuremethyläther durch Destillation unter etwa 12 mm Druck leicht von einander trennen. Die Analysen des bei 52—54° C. siedenden Trichloressigsäuremethyläther ergaben folgende Werthe:

1) 0,1822 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,1346 CO_2+0,0280 H_2O.

2) 0,1762 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,1348 CO_2+0,0240 H_2O.

3) 0,2201 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 240° C. zersetzt, 0,5432 AgCl.

4) 0,2345 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 240° C. zersetzt, 0,5822 AgCl.

Berechnet auf CCl_3 | $COOCH_3$			Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_3	36	20,33	20,15	20,86	—	—
H_3	3	1,68	1,76	1,51	—	—
Cl_3	106,5	60,00	—	—	61,00	61,36
O_2	32	18,09	—	—	—	—
	177,5	100,00.				

Die Analysen des bei 98—100° unter etwa 12 mm Druck siedenden Trichlormilchsäuremethyläther lieferten folgende Werthe:

1) 0,2125 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,1831 CO_2+0,0502 H_2O.

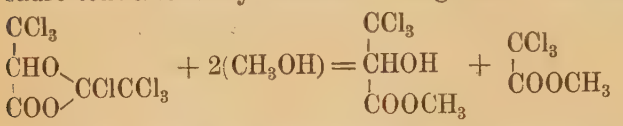
2) 0,2321 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,2020 CO_2+0,0621 H_2O.

3) 0,1446 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. zersetzt, 0,3060 AgCl.

4) 0,1222 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. zersetzt, 0,2550 AgCl.

Berechnet auf CCl_3 | $CHOH$ | $COOCH_3$			Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
C_4	48	23,18	23,50	23,70	—	—
H_5	5	2,41	2,62	2,97	—	—
Cl_3	106,5	51,27	—	—	51,59	51,58
O_3	48	23,14	—	—	—	—
	207,5	100,00.				

Die Einwirkung von Methylalkohol auf Trichlormilchsäure-tetrachloraethylidenäther erfolgt nach der Gleichung:



Der Trichlormilchsäureäther ist in reinem Zustande eine völlig farblose, dicke Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Drucke bei 228—230° C. und unter etwa 12 mm Druck bei 98—100° C. siedet. Wenn der Aether nicht völlig rein ist, zersetzt er sich, wie schon Pinner und Bischoff[1]) angaben, bei dem Versuch ihn unter gewöhnlichem Drucke zu destilliren.

Einwirkung von n-Propyl-Alkohol auf Trichlormilchsäure-tetrachloraethilidenäther.

n-Propylalkohol reagirt nicht so heftig auf die Verbindung $C_5HCl_7O_3$ als Methyl- und Aethylalkohol.

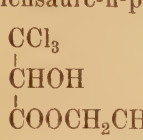
Die Reaction beginnt in der Kälte sehr allmählich, rascher verläuft sie beim Erhitzen auf 130—135° C. Badtemperatur. Bei dieser Reaction und der folgenden mit Isobutylalkohol wurden die bei der Spaltung entstehenden Trichloressigsäureäther nicht mehr in reinem Zustande isolirt, wohl aber der Trichlormilchsäure-n-propyläther und der Trichlormilchsäure-isobutyläther.

Pinner und Bischoff[2]), die früher versuchten diese letzteren Aether durch Einleiten von Salzsäure in die Lösung der Trichlormilchsäure in dem betreffenden Alkohol zu erhalten, konnten ihren Zweck nicht erreichen, da sie nicht unter vermindertem Drucke die Reinigung der Aether vornahmen. Die unreinen Aether zersetzen sich nämlich bei dem Versuche, sie unter gewöhnlichem Drucke zu destilliren[3]),

1) Annalen **177**, 254.
2) Ibid. **177**, 354.
3) Ibid, **179**, 74.

während sie sich durch Destillation unter stark vermindertem Druck, wie ich fand, leicht rein darstellen lassen.

Der Trichlormilchsäure-n-propyläther



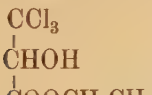
bildet eine farblose dicke Flüssigkeit, die zwischen 115—117° C. unter etwa 12mm Druck destillirt und in reinem Zustande ohne merkliche Zersetzung unter gewöhnlichem Drucke bei 248—250° C. übergeht. Die unter etwa 12 mm Druck bei 115—117° C. übergegangene Fraction gab bei der Analyse folgende Werthe:

1) 0,1441 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,1610 CO_2+0,0494 H_2O.

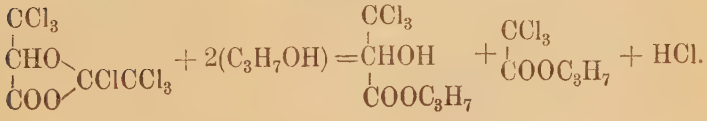
2) 0,1327 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,1476 CO_2 + 0,0450 H_2O.

3) 0,2210 gr Substanz, lieferten mit Salpetersäure auf 200° C. erhitzt, 0,4060 AgCl.

4) 0,2313 gr Substanz lieferten, mit Salpetersäure auf 200° C. erhitzt, 0,4244 AgCl.

Berechnet auf 			Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
C_6	72	30,63	30,47	30,33	—	—
H_9	9	3,82	3,81	3,77	—	—
Cl_3	106,5	45,10	—	—	45,41	44,35
O_3	48	20,45	—	—	—	—
	235,5	100,00				

Die Reaction verläuft nach der Gleichung



Einwirkung von Isobutylalkohol auf Trichlormilchsäure-tetrachloraethylidenäther.

Der Isobutylalkohol wirkt auf Trichlormilchsäuretetrachloracthilidenäther erst beim Erwärmen im Paraffinbad auf 130—135° C. ein und auch bei dieser Temperatur erfolgt die Reaction nur langsam, auch war die Ausbeute schlechter als bei Anwendung von Methyl, Aethyl oder n-Propylalkohol 20 gr Chloride und 8 gr Isobutylalkohol gaben nur 6,5 gr Trichlormilchsäureisobutyläther.

Der Trichlormilchsäureisobutyläther bildet ebenfalls eine dicke farblose Flüssigkeit, die unter etwa 12 mm Druck bei 111—112° C. und unter gewöhnlichem Drucke bei 236—238° C. siedet. Die Analysen des reinen Trichlormilchsäureisobutyläthers gaben folgenden Werth:

1) 0,2181 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,2690 CO_2+0,0860 H_2O.

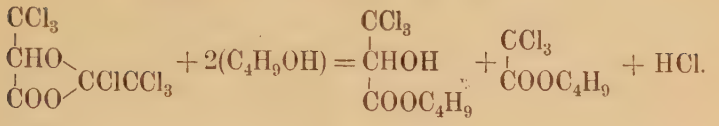
2) 0,1884 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,2320 CO_2+0,0751 H_2O.

3) 0,2040 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. zersetzt, 0,3522 AgCl.

4) 0,2350 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. zersetzt, 0,4073 AgCl.

Berechnet auf CCl_3 / $CHOH$ / $COOC_3H_7CH_2$			Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_7	84	33,73	33,63	33,43	—	—
H_{11}	11	4,41	4,38	4,42	—	—
Cl_3	106,5	52,57	—	—	42,71	42,92
O_3	48	19,29	—	—	—	—
	249,5	100,00.				

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:



In der nachfolgenden Tabelle stelle ich die Siedepunkte und das specifische Gewicht der vier Trichlormilchsäureäther zusammen.

Name	Formel	Siedepunkte unter 760 mm	Siedepunkte unter 12 mm	sp.Gew. $= d\frac{20}{4}$
Trichlormilchsäuremethyläther	$CCl_3 \cdot CHOH \cdot COOCH_3$	208—230°	98—100°	1,48021
Trichlormilchsäureäthyläther	$CCl_3 \cdot CHOH \cdot COOCH_2CH_3$	233—237°	110—112°	fest
Trichlormilchsäure-n-propyläther.	$CCl_3 \cdot CHOH \cdot COOCH_2CH_2CH_3$	248—250°	115—117°	1,51628
Trichlormilchsäureisobutyläther	$CCl_3 \cdot CHOH \cdot COOCH_2CH(CH_3)_2$	236—238°	111—113°	1,53216

Wenn es sich darum handelt die Trichlormilchsäureäther darzustellen, wird man dieselben natürlich bequemer aus Trichlormilchsäure und den entsprechenden Alkoholen mittelst Salzsäure gewinnen.

c) Einwirkung von Anilin auf Trichlormilchsäure-tetrachloralaethylidenester.

Der Trichlormilchsäure-tetrachloraethylidenäther besitzt, wie sein Verhalten gegen Alkohol zeigt, den Character eines Säurechlorids. Es war daher zu erwarten, dass Anilin in ähnlicher Art auf denselben wirken würde, indem die Anilide von Trichloressigsäure und Trichlormilchsäure entstehen.

Zur Reaction wurden die ätherischen Lösungen von Chlorid und Anilin im Verhältniss von 1 Molekül Chlorid auf 3 Molekül Anilin gemischt. Die Reaction ist sehr heftig, das gebildete Anilinchlorhydrat wird abfiltrirt, beim Verdunsten des ätherischen Filtrats scheidet sich das im Aether schwerer lösliche Trichlormilchsäureanilid zuerst ab. Aus den Mutterlaugen wird das Trichlormilchsäureanilid gewonnen. Neben beiden Substanzen bilden sich harzige Verunreinigungen. Das beste Lösungsmittel für das Trichlormilchsäureanilid ist Chloroform, aus dem es in schmalen sechsseitigen, bei 164—165 ° C. unter Zersetzung schmelzenden Prismen krystallisirt. Die Analysen ergaben auf Trichlormilchsäureanilid stimmende Werthe.

1) 0,1012 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt 0,1498 CO_2+0,0248 H_2O.

2) 0,1210 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 53 ccm N unter 0 ° C. und 760 mm = 0,067 N.

3) 0,1566 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure auf 200 ° Cl zersetzt, 0,2501 AgCl.

4) 0,110 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 44 ccm N unter 0 ° C. und 760 mm = 0,056 N.

5) 0,1401 gr Substanz, lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure auf 200 ° C. zersetzt, 0,2280 AgCl.

Berechnet auf CCl_3 | $CHOH$ | $CONHC_6H_5$			Gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_9	108	40,40	40,46	—	—	—	—
H_8	8	2,99	2,72	—	—	—	—
Cl_3	106,5	39,70	—	—	39,50	—	40,02
H_2	32	11,67	—	—	—	—	—
N_1	14	5,24	—	5,53	—	5,09	—
	268,5	100,00.					

Das aus den ätherischen Mutterlaugen des Trichlormilchsäureanilids erhaltene Trichloressigsäureanilid schmolz richtig bei 94—95 ° C. und gab bei der Analyse auf die Formel $C_8H_6Cl_3HO$ stimmende Werthe:

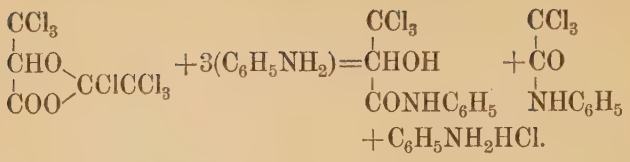
1) 0,2010 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,2995 CO_2+0,0368 H_2O.

2) 0,1367 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure auf 200 ° C. zersetzt, 0,2459 AgCl.

3) 0,1509 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 6,8 ccm N unter 0 ° C. und 760 mm = 0,0086 N.

Berechnet auf CCl_3 | $CONHC_6H_5$			Gefunden		
			1.	2.	3.
C_8	96	40,16	40,09	—	—
H_6	6	2,09	2,03	—	—
Cl_3	106,5	44,35	—	44,50	—
N	14	5,85	—	—	5,69
O	16	7,55	—	—	—
	238,5	100,00.			

Auch die Reaction beweist die oben angenommene Constitution des Chlorids $C_5HCl_7O_3$, sie erfolgt nach der Gleichung:

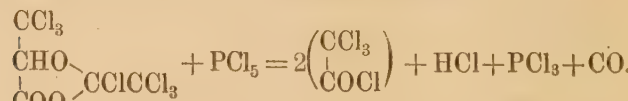


II. Ueber die weitere Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichlormilchsäure-tetrachloraethylidenester.

Versucht man das eine Wasserstoffatom des Trichlormilchsäure-tetrachloraethylidenesters durch Chlor mittelst Phosphorpentachlorid zu ersetzen, so erfolgt die Spaltung des Moleküls. Erhitzt man das reine Chlorid $C_5HCl_7O_3$ mit der äquimolecularen Menge Phosphorpentachlorid in geschlossenem Rohr, so erfolgt die Reaction bei einer Temperatur von 180 ° C. und bereits nach zweistündigem Erhitzen ist alles Phosphorpentachlorid verschwunden. Beim Oeffnen der Röhre machte sich ein starker Druck bemerklich und das ausströmende Gas brannte, wenn man es anzündete.

Die Reactionsflüssigkeit wurde zunächst unter gewöhnlichem Drucke destillirt. Sie ging zwischen 74—94 ° C. vorzugsweise in Phosphortrichlorid über, die zweite Fraction siedet zwischen 94—120 ° C. und lieferte bei wiederholter Destillation eine constant zwischen 115—118° C. siedende Flüssigkeit, die nichts anderes als Trichloracetylchlorid war. Mit Anilin in ätherische Lösung versetzt, entsteht Trichloracetylanilid vom Schmelzpunkte 94—95 ° C.

Der Verlauf der Reaction wird wohl durch folgende Gleichung ausgedrückt werden können:



III. Die Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Trichlormilchsäure-trichloraethylidenester.

In derselben Weise, wie durch Einwirkung von PCl_5 auf Chloralid ein Wasserstoffatom des letztern durch Chlor ersetzt wird, liess sich erwarten, dass durch Einwirkung von PBr_5 ein Wasserstoffatom des Chloralides durch Brom vertreten werden würde unter Bildung des Trichlormilchsäure-trichloraethylidenesterbromid. 12 gr Chloralid und 15 gr Phosphorpentabromid wurde im geschlossenen Rohr auf 220—240 ° erhitzt. Da bei dieser Temperatur die Einwirkung sehr langsam vor sich geht, so war die Reaction erst nach vier Tagen vollendet. Beim Oeffnen des Rohres, welches täglich vorgenommen werden musste, machte sich ein ziemlich grosser Druck bemerkbar, indem HBr in reichlicher Menge ausströmte. Lässt man die Temperatur höher steigen, so schwärzt sich leicht der Röhreninhalt, wie denn überhaupt die Reaction nicht so glatt verläuft, wie die entsprechende mit PCl_5. Das Reactionsproduct der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen, lieferte eine bei 154—156 ° C. und 12 mm unter geringer Zersetzung siedende Flüssigkeit, welche etwas gelblich gefärbt war und das specifische Gewicht $d\frac{20}{4} = 1{,}75105$ besass, während die entsprechende Chlorverbindung $C_5HCl_7O_3$ $d\frac{20}{4} = 1{,}74265$ zeigte.

Die Analysen gaben folgende Werthe:

1) 0,1785 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.0974 CO_2+0,0055 H_2O.

2) 01280 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,0703 CO_2+0,0045 H_2O.

3) 0,1422 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure auf 200 ° C. zersetzt, 0,3715 AgCl+AgBr.

4) 0,1680 gr Substanz lieferten 0,4367 AgCl+AgBr.

Berechnet auf $CCl_3CHO(COO)CBrCCl_3$			Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_5	60	14,90	14,88	14,97	—	—
H	1	0,24	0,36	0,39	—	—
Cl_6Br_1	293,5	72,88	—	—	72,84	72,50
O_3	48	11,98	—	—	—	—
	402,5	100,00.				

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$CCl_3CHO(COO)CHCCl_3 + PBr_5 = CCl_3CHO(COO)CBrCCl_3 + HBr + PBr_3.$$

IV. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tribrommilchsäure-tribromaethylidenester.

Wenn durch Einwirkung von PCl_5 auf Chloralid, wie ich gezeigt habe, der Trichlormilchsäure-tetrachloraethylidenester entsteht, so musste voraussichtlich durch Einwirkung von PBr_5 auf Bromalid das entsprechende Tribrommilchsäure-tribromaethylidenester-chlorid erhalten werden. Das Bromalid wurde analog dem Chlorid, nach der Methode von Wallach[1]), durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Bromal dargestellt.

13 gr Bromalid und 16 gr Phosphorpentachlorid wurden im geschlossenen Rohr bis zur Vollendung der Reaction auf etwa 270° C. erhitzt. Das Bromalid muss absolut trocken sein, um ein Verkohlen des Reactionsproductes zu verhindern. Destillirt man den Röhreninhalt unter vermindertem Druck, so geht bei 136—140° C. und etwa 22 mm Druck eine gelblich gefärbte, ziemlich unbeständige

1) Annalen **193**, 44.

Flüssigkeit über, welche bei der Elementaranlyse folgende Werthe ergab:

1) 0,1421 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,0490 CO_2+0,9060 H_2O.

2) 0,1268 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,0432 CO_2+0,0051 H_2O.

3) 0,1986 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200 ° C. zersetzt, 0,3940 AgCl+AgBr.

4) 0,1721 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200 ° C. zersetzt, 0,3428 AgCl+AgBr.

Berechnet auf			Gefunden			
CBr_3 / CHO / COO > $CClCBr_3$			1.	2.	3.	4.
C_5	60	9,61	9,40	9,29	—	—
H	1	0,16	0,46	0,44	—	—
Cl, Br_6	525,5	80,92	—	—	80,14	80,65
O_3	48	9,31	—	—	—	—
	624,5	100,00.				

Die Bildungsweise ist folgende:

$$\begin{matrix} CBr_3 \\ | \\ CHO \\ | \\ COO \end{matrix} > CHCBr_6 + PCl_5 = \begin{matrix} CBr_3 \\ | \\ CHO \\ | \\ COO \end{matrix} > CClCBr_3 + HCl + PCl_3.$$

V. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichlormilchsäure und Trichlormilchsäureaethyläther.

a) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichlormilchsäure.

Pinner und Bischoff[1]) haben zuerst die Trichlormilchsäure und den Trichlormilchsäureaethyläther darge-

1) Annalen **179**. 74.

stellt, und zwar die Trichlormilchsäure aus dem Nitril derselben durch Einwirkung von Salzsäure. Der Trichlormilchsäureaethyläther wurde durch Einleitung von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure bis zur Sättigung erhalten. Aus der Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein öliges Product aus, welches durch mehr Wasser sich mehr und mehr auflöste und ein Gemenge von freier Säure und ihrem Aether zu sein schien. Aus der mit Salzsäure gesättigten Lösung schieden sich nach einiger Zeit Krystalle ab, welche die Zusammensetzung des Trichlormilchsäureaethyläthers zeigten.

Genannte Forscher[1]) haben auch Phosphorpentachlorid auf Trichlormilchsäure einwirken lassen, aber ohne Erfolg, weil sie unter gewöhnlichem Druck destillirten.

Wie bereits oben erwähnt, waren Pinner und Bischoff die ersten, welche die Trichlormilchsäure darstellten. Nach ihnen liegt der Schmelzpunkt zwischen 105—110° C., eine Angabe, welche ich zu niedrig fand. Reine trockene Trichlormilchsäure, von C. A. J. Kahlbaum bezogen, schmilzt nach meiner Untersuchung zwischen 115—118° C.

Trichlormilchsäure wurde mit dem Doppelten der aequiamolecularen Menge Phosphorpentachlorid in einem mit einem Kühler versehenen Kolben gemischt und langsam in einem Paraffinbad erwärmt. Die Reaction verlief zuerst langsam, bei 70° C. wurde sie lebhafter unter Entwickelung grosser Mengen Salzsäure. Zuletzt wurde das Paraffinbad auf 120—130° C. erhitzt, bei welcher Temperatur die Reation rasch zu Ende ging.

Nach Beendigung der Salzsäureentwickelung wurde das gebildete $POCl_3$ unter gewöhnlichem Druck, und darauf der Rückstand unter vermindertem Druck destillirt. Auf diese Weise wurde eine Verbindung von der Zusammensetzung C_3HCl_5O isolirt, welche bei 140—142° C. siedete

1) Annalen **179**, 80.

und im reinen Zustande eine dicke, stark riechende Flüssigkeit darstellte mit dem specifischen Gewicht $d\frac{20}{4} = 1{,}56310$. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1) 0,1486 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,0878 CO_2+0,0088 H_2O.

2) 0,1875 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,1066 CO_2+0,0112 H_2O.

3) 0,1223 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° zersetzt, 0,3836 AgCl.

4) 0,1446 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° zersetzt, 0,4526 AgCl.

Berechnet auf CCl_3 | $CHCl$ | $COCl$			Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_3	36	15,65	16,11	15,39	—	—
H	1	0,43	0,65	0,66	—	—
Cl_5	177,5	76,95	—	—	77,50	77,34
O	16,0	6,97	—	—	—	—
	230,5	100,00.				

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2(PCl_5) = \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ COCl \end{matrix} + 2HCl + 2POCl_3.$$

Die erhaltene Verbindung ist demnach das Chlorid der Tetrachlorpropionsäure.

b) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichlormilchsäureaethylaether.

In ganz ähnlicher Weise, wie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichlormilchsäure, fand ich, wie schon Pinner und Bischoff, dass PCl_5 auf Trichlor-

1) Annalen **179**, 80.

milchsäureaethyläther wirkt. Man erhielt in beiden Fällen dasselbe Reactionsprodukt.

Die Reaction bei der Einwirkung von PCl_5 auf Trichlormilchsäureäther ist viel energischer als bei der Einwirkung von PCl_5 auf die Säure. Dieselbe geht schon in der Kälte unter Salzsäure-Entwickelung vor sich. In der Wärme ist die Reaction sehr heftig. Zuletzt entwickelt sich keine Salzsäure, sondern Aethylchlorid in bedeutender Menge. Nach vollendeter Reaction und Entfernung von Salzsäure und Phosphoroxychlorid durch Destillation unter gewöhnlichem Druck wurde die weitere Destillation unter vermindertem Druck fortgesetzt. Die so isolirte Verbindung, eine dicke, farblose Flüssigkeit darstellend, siedet constant zwischen 140—142° C. und verhält sich in jeder Beziehung wie die durch Einwirkung von PCl_5 auf Trichlormilchsäure erhaltene Verbindung.

Die Elementaranalyse gab folgende Werthe:

1) 0,1551 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,0632 CO_2+0,0070 H_2O.

2) 0,1520 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,0847 CO_2+0,0096 H_2O.

3) 0,1002 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. zersetzt, 0,3126 AgCl.

4) 0,1201 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. zersetzt, 0,3736 AgCl.

	Berechnet auf CCl_3 | $CHCl$ | $COCl$		Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_3	36	15,65	14,97	15,19	—	—
H	1	0,43	0,67	0,70	—	—
Cl_5	177,5	76,95	—	—	77,09	76,86
O	16	6,97	—	—	—	—
	230,5	100,00.				

Die folgende Formel veranschaulicht den Verlauf der Reaction.

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2PCl_5 = \begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ COCl \end{array} + HCl + 2POCl_3 + CH_3CH_2Cl.$$

VI. Einwirkung von Alkohol auf Tetrachlorpropionsäurechlorid unter Bildung von Di-Aethyläther der Trichlormilchsäure.

Nachdem ich das Tetrachlorpropionsäurechlorid dargestellt hatte, hielt ich es für nötig den Aether durch Einwirkung von Alkohol zu gewinnen.

Hierbei interessirte es mich besonders zu erfahren, ob ein oder beide Chloratome durch Aethylgruppen ersetzt werden, um so im letzten Falle zu den Di-aethyläthern der Trichlormilchsäure zu gelangen.

Zu diesem Ende wurden auf ein Molekül der Säurechloride zwei Moleküle Alkohol in Reaction gebracht. Die Reaction verlief rasch und heftig unter stürmischer Entwickelung von Salzsäure. Sobald die Entwickelung von Salzsäure beendet war, wurde der überschüssige Alkohol und HCl bei gewöhnlichem Druck abdestillirt. Der Aether, unter vermindertem Druck destillirt, stellte eine dicke, farblose Flüssigkeit dar, siedete bei 128—130° C. unter etwa 12 mm Druck und besass ein spezifisches Gewicht von $d\frac{20}{4}=1{,}34115$.

Die Analyse zeigte, dass in der That Trichlormilchsäure-di-aethyläther vorlag.

1) 0,2002 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,2450 CO_2+0,0780 H_2O.

2) 0,1450 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,1765 CO_2+0,0570 H_2O.

3) 0,1291 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. zersetzt, 0,2234 AgCl.

4) 0,1441 gr Substanz lieferten, durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. zersetzt, 0,2504 AgCl.

	Berechnet auf CCl_3 $CHOC_2H_5$ $COOC_2H_5$		Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_7	84	33,73	33,75	33,19	—	—
H_{11}	11	4,41	4,32	4,36	—	—
Cl_3	106,5	42,56	—	—	43,30	42,94
O_3	48	19,30	—	—	—	—

Die Reaction verlief also gemäss folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ COCl \end{matrix} + 2C_2H_6O = \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2HCl.$$

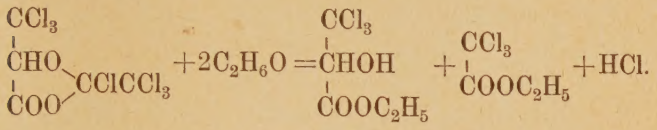
Schlussbetrachtungen.

Zum Schlusse möge es mir der besseren Uebersicht wegen gestattet sein, die Hauptresultate meiner Arbeit kurz darzulegen.

Phosphorpentachlorid und Antimonpentachlorid wirken so auf Chloralid ein, dass zunächst ein Wasserstoffatom (nicht ein Sauerstoffatom) durch Chlor vertreten wird unter Bildung von Trichlormilchsäure-tetrachloraethylidenester nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHO \\ | \\ COO \end{matrix} \!\!> CHCCl_3 + PCl_5 = \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHO \\ | \\ COO \end{matrix} \!\!> CClCCl_3 + HCl + PCl_3.$$

Durch die Einwirkung von Alkohol auf diese Körper entsteht Trichlormilchsäureaethyläther und Trichloressigsäureaethyläther.

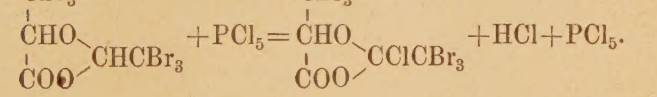


Auf ähnliche Art und Weise habe ich die noch unbekannten Methyl, Isobutyl- und n-Propylester der Trichlormilchsäure und den Methyläther der Trichloressigsäure dargestellt, Substanzen, welche dicke ölige, hochsiedende Flüssigkeiten sind und im reinen Zustande auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliren.

Durch Einwirkung von Anilin auf Trichlormilchsäure-tetrachloraethylidenester entsteht das betreffende Anilid, welches in sechsseitigen Prismen krystallisirt und bei 164 bis 165° schmilzt.

Analog dem PCl_5 wirkt PBr_5 auf Chloralid ein unter Bildung der entsprechenden Brom-Verbindung, nämlich Trichlormilchsäure-trichloraethylidenester-bromid.

Dann habe ich Phosphorpentachlorid auf Bromalid einwirken lassen und das Tribrommilchsäure-tribromaethylydenesterchlorid erhalten nach der Gleichung:



Es lässt sich erwarten, dass durch Einwirkung von Alkohol und Anilin auch die entsprechenden Ester resp. das Anilid dargestellt werden können.

Durch weitere Einwirkung von PCl_5 auf Chloralid wird der zuerst gebildete Trichlormilchsäure-tetrachloraethylidenester in Trichlorcetylchlorid und CO nach folgender Gleichung gespalten:

$$C_5HCl_7O_3 + PCl_5 = 2CCl_3COCl + CO + PCl_3 + HCl.$$

Ferner habe ich gefunden, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichlormilchsäure und Trichlormilchsäureaethyläther ein und dieselbe Verbindung Tetrachlorpropionsäurechlorid entsteht, eine Substanz, welche nur durch Destillation unter vermindertem Druck dargestellt werden konnte.

Durch Erhitzen dieser Verbindung mit Alkohol entsteht leicht der Di-aethyläther der Trichlormilchsäure:

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ COCl \end{array} + 2C_2H_6O = \begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CHOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2HCl.$$

Versuche, die Tetrachlorpropionsäure oder die Trichlorbrenztraubensäure darzustellen, waren bis jetzt erfolglos.

Vorliegende Arbeit wurde auf der Kgl. Rhein. Friedr.-Wilh.-Universität zu Bonn im Wintersemester 1886/87 begonnen und im Sommersemester 1888 beendet.

An dieser Stelle erlaube ich mir Herrn Prof. Dr. R. Anschütz, auf dessen Veranlassung die Arbeit unternommen wurde, für mannigfache Anregung und Förderung meiner Studien den herzlichsten Dank auszusprechen.